

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/26840 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 8/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/11210

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. September 2001 (27.09.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 48 150.7 28. September 2000 (28.09.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANGE, Arno  
[DE/DE]; Oberes Gaistal 3b, 67098 Bad Dürkheim (DE).  
RATH, Hans, Peter [DE/DE]; Friedhofstr. 7, 67269  
Grünstadt (DE).

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,  
67059 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SL,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYISOBUTYLPHENOLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYISOBUTENYLPHENOLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyisobutenylphenols by alkylation of an aromatic hydroxy compound with substantially singly ethylenically unsaturated polyisobutylenes substantially homopolymers in the presence of a Lewis Acid alkylation catalyst. The method is characterised in that the polyisobutylene contains at least 35 mol- % of a double bond in position  $\beta$ .

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten und im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine  $\beta$ -ständige Doppelbindung aufweisen.

WO 02/26840 A2

## Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators.

10

Es ist bekannt, aromatische Hydroxyverbindungen zur Herstellung von Polyalkenylphenolen mit Polyolefinen unter Verwendung saurer Katalysatoren zu alkylieren. Diese sogenannte Friedel-Crafts-Alkylierung führt in der Regel nicht zu reinen Monoalkylierungsprodukten, da die alkylierten Produkte reaktionsfähiger sind als die unsubstituierten Ausgangsprodukte. Daher entsteht meist ein Gemisch verschiedener Mono-, Di- und Polyalkylierungsprodukte. Zudem treten beim Einsatz höhermolekularer Alkylierungsmittel sowohl am Polyolefin als auch am alkylierten Produkt häufig Fragmentierungsreaktionen auf, so dass in der Regel ein komplex zusammengesetztes Produktgemisch erhalten wird.

Für viele technische Anwendungen sind derartige Mischungen untauglich. Vielmehr sind Produkte definierter Zusammensetzung erforderlich, häufig Monoalkylierungsprodukte, wobei auch die Position der Alkylierung relevant sein kann.

Polyisobutenylphenol beispielsweise ist ein wichtiges Ausgangsprodukt zur Herstellung von Kraftstoffdetergenzien und wird selbst als Kraftstoffadditiv eingesetzt. Dabei ist es von Vorteil, wenn das Phenol im Wesentlichen monoalkyliert und/oder in der para-Position substituiert ist.

Um den Anteil an Monoalkylierungsprodukten zu erhöhen, schlägt der Stand der Technik vor, die Phenolkomponente in einem großen Überschuss einzusetzen. Nachteilig an dieser Verfahrensmaßnahme ist die erforderliche Abtrennung großer Mengen nichtumgesetzter Phenole aus dem erhaltenen Produktgemisch.

Die GB-A-1 159 368 offenbart die Alkylierung von Phenol mit monoolefinischen polymeren Alkylierungsmitteln mit Molekulargewichten von 700 bis 300000 unter Verwendung von Bortrifluorid-Phenolat.

45

## 2

Die US 4,238,628 offenbart ein Verfahren zur Alkylierung von Benzol, Phenol und Naphthol, mit Polyolefinen aus Monomeren mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, bevorzugt Polybuten, in Gegenwart von Bortrifluorid als Katalysator. Vor der Alkylierungsreaktion  
5 muss das Olefin-Polymer mit Ethylen zur Reaktion gebracht werden, um eine weitgehende Ethylen-Terminierung zu erhalten. Die Ausbeute an Alkylphenol liegt nur bei 44 bis 64 %.

Die US 4,429,099 offenbart die Alkylierung von Phenol oder substituierten Phenolen mit Bis-(Polyisobuten)benzol oder Tris-(Polyisobuten)benzol mit Molekulargewichten von ca. 700 bis 50000 bzw. ca. 1000 bis 75000. Als Katalysatoren sind  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$  und  $\text{SbF}_5$  offenbart. Die Polyisobutene sind Vinyliden-terminiert. Es wird ein  
15 hoher Phenolüberschuss eingesetzt, und es sind lange Reaktionszeiten erforderlich.

Die WO-A-94/14739 lehrt ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylhydroxyaromaten. Bei dem Verfahren wird eine hydroxyaromatische Verbindung, z. B. Phenol, Katechol, Resorcinol, Hydrochinon oder Pyrogallol, mit einem Polyisobuten mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 300 bis 5000 in Gegenwart eines sauren Alkylierungskatalysators umgesetzt. Dabei ist es erforderlich, dass das Polyisobuten (PIB) mindestens 70 % Vinyliden-Terminierung ( $\alpha$ -Olefin) enthält. Das Verhältnis PIB:Phenol soll dabei in den Grenzen 1:1,2 bis 1:5 variieren. Bevorzugt sind jedoch Verhältnisse von 1:2 bis 1:3, und in den offenbarten Beispielen wird Phenol einheitlich mit 100 % Überschuss (1:2) eingesetzt. Es wird ohne einen Beleg durch ein Ausführungsbeispiel  
25 behauptet, dass die erhaltenen Polyisobutenylphenole 70 bis 100 % para-Substitution aufweisen würden, während Polyisobutenphenole aus konventionellem Polyisobuten mit geringem Anteil an  $\alpha$ -Olefinen (low vinylidene polyisobutenes = 2 bis 6 %  $\alpha$ -Olefinanteil im Sinne der WO 94/14739) nur 0 bis 40 % para-Substitution aufweisen  
35 würden. Dies steht im Widerspruch zu den experimentellen Befunden gemäß der EP-A-0 831 141. Beispiel 1 dieses Dokuments entspricht hinsichtlich Art und Menge der Einsatzstoffe (speziell des eingesetzten hochreaktiven Polyisobutens), des eingesetzten Katalysators, Lösungsmittels sowie der Reaktionszeit und -dauer dem Beispiel 1 der WO-A-94/14739. Dennoch wird nur ein Polyisobutenylphenol mit 67 % para-Substitution erhalten. Hier wird die gängige Lehre bestätigt, dass hochreaktives PIB zu hohem Nebenproduktanteil führt.

In J. Polym. Sci. A, 31, S. 1938, (1993) wird die Verwendung von  $\text{SnCl}_4$  als Katalysator beschrieben. Auch dabei wird Phenol in großem Überschuss eingesetzt.

- 5 Kennedy, Guhaniyogi und Percec (Polym. Bull. 8, 563 (1970)) lehren die Verwendung von  $\text{BF}_3$ -Diethyletherat als Alkylierungskatalysator, wobei das Verhältnis PIB:Phenol 1:2,5 oder 1:1,7 (jeweils bezogen auf die Polyisobutenylendgruppen) beträgt.
- 10 Den bisher bekannten Verfahren zur Alkylierung hydroxyaromatischer Verbindungen mit Polyolefinen ist gemeinsam, dass sie mindestens einen und in der Regel mehrere der folgenden Nachteile aufweisen:
- 15 Es werden große Phenolüberschüsse und/oder Katalysatormengen benötigt,
- das eingesetzte Polyolefin muss einen hohen Anteil  $\alpha$ -Olefin-Terminierung enthalten,
- 20 es finden Fragmentierungsreaktionen des Polyolefins oder des alkylierten Produkts statt,
- es werden auch unerwünschte Nebenprodukte erhalten, wie Polyalkylierungsprodukte oder an unerwünschter Position alkylierte Produkte,
- 25 die Reaktionszeiten sind lang.
- 30 Keines der zuvor genannten Dokumente beschreibt die Verwendung von im Wesentlichen homopolymerem Polyisobuten mit hohem  $\beta$ -Olefinanteil.
- Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen zur Verfügung zu stellen. Dabei sollen (soweit von Eduktseite möglich) vorzugsweise überwiegend Monoalkylierungsprodukte resultieren, wobei auf einen großen Überschuss der Phenolkomponente verzichtet werden kann. Bevorzugt sollen bei der Alkylierungsreaktion im Wesentlichen keine Fragmentierungsreaktionen des Polyalkens oder des alkylierten Produkts stattfinden. Soweit möglich, sollen vorzugsweise in para-Position zur OH-Funktion alkylierte Produkte resultieren. Insbesondere soll sich das Verfahren auch zur Alkylierung von Polyalkenen eignen, die einen größeren Anteil an nicht  $\alpha$ -ständigen Doppelbindungen aufweisen.
- 35
- 40
- 45

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch ein Alkylierungsverfahren gelöst wird, bei dem die Reaktivität durch geeignete Maßnahmen herabgesetzt wird. Dies kann auf der Seite des Polyisobutens erfolgen, indem man ein Polyisobuten mit  
5 mindestens 35 %  $\beta$ -Olefinanteil (und höchstens 65 %  $\alpha$ -Olefinanteil) einsetzt. In einer bevorzugten Ausführung wird zudem ein Lewis-saurer Alkylierungskatalysator in Kombination mit einem Ether als Cokatalysator eingesetzt.

- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten und im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators,  
15 das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine  $\beta$ -ständige Doppelbindung aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Polyisobutene mit einem hohen Anteil an  $\beta$ -Olefin-Terminierung (z. B. mehr als  
20 35 Mol-% oder mehr als 45 Mol-%), also geringem Anteil an  $\alpha$ -Olefin-Terminierung (z. B. 65 % oder weniger), allgemein mit guten Ergebnissen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators alkylieren lassen. Geeignete Lewis-saure Alkylierungskatalysatoren sind die im Folgenden genannten, in Kombination mit einem  
25 Cokatalysator oder ohne.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen, wie zuvor beschrieben, wobei die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine nicht  $\alpha$ -ständige Doppel-  
30 bindung aufweisen.

Bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an gewünschtem monoalkyliertem Produkt hoch und Fragmentierungsreaktionen und/oder die Bildung mehrfach alkylierter oder an unerwünschter Position alky-  
35 lierter Produkte wird überwiegend vermieden.

Unter einem im Wesentlichen homopolymeren Polyisobuten wird im Rahmen dieser Erfindung ein Polyisobuten verstanden, das zu mehr als 90 Gew.-% aus Isobuteneinheiten besteht. Geeignete Comonomere  
40 sind  $C_3$ - $C_6$ -Alkene, bevorzugt n-Buten. Herstellung und Struktur der Oligo-/Polyisobutene sind dem Fachmann bekannt (z. B. Günther, Maenz, Stadermann in Ang. Makrom. Chem. 234, 71 (1996)). Besonders bevorzugt sind Homopolyisobutene mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht im Bereich von etwa 300 bis 5000. Besonders be-  
45 vorzugte Molekulargewichtsbereiche sind 400 bis 3000 und insbesondere 500 bis 2500. Die Polydispersizität PD der Polyolefine liegt bevorzugt in einem Bereich von 1,05 bis 3,0. Sie kann ge-

## 5

wünschtenfalls aber auch höher liegen, wie z. B. größer als 5 oder sogar größer als 12 sein.

Vorzugsweise werden Polyisobutene eingesetzt, welche gewünschtenfalls als Comonomer bis zu 10 % n-Buten eingebaut enthalten können. Derartige Polyisobutene werden z. B. aus butadienfreien C<sub>4</sub>-Schnitten hergestellt, welche in der Regel produktionsbedingt neben Isobuten auch n-Buten enthalten. Besonders bevorzugt sind Isobuten-Homopolymere.

10

Vorteilhafterweise eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Alkylierung von Polyisobutenen, die einen geringeren Anteil an  $\alpha$ -ständigen Doppelbindungen aufweisen. Somit ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren auch den Einsatz großtechnisch zugängiger Polyisobutengemische zur Alkylierung. Vorteilhafterweise treten dabei die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile und dabei insbesondere Fragmentierungsreaktionen im Allgemeinen nicht auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in vorteilhafter Weise zur Alkylierung von Polyisobutenen, die neben einem erfindungsgemäß hohen Anteil an  $\beta$ -ständigen Doppelbindungen im Wesentlichen  $\alpha$ -ständige Doppelbindungen aufweisen. Dabei werden überraschenderweise bessere Ausbeuten an monoalkyliertem Produkt und/oder eine geringere Tendenz zur Bildung mehrfach alkylierter oder an unerwünschter Position alkylierter Produkte beobachtet als beim Einsatz von Polyisobutenen, die wenigstens 70 % an  $\alpha$ -ständigen Doppelbindungen aufweisen. Dieser Effekt tritt überraschenderweise speziell beim Einsatz von Polyisobutenen mit  $\beta$ -ständigen Doppelbindungen und weniger bei weiter innenliegenden Doppelbindungen ( $\gamma$ -ständig, etc.) auf. Bevorzugt werden zur Alkylierung Polyisobutene eingesetzt, die einen Anteil an  $\alpha$ - und/oder  $\beta$ -ständigen Doppelbindungen von mindestens 70 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Mol-% und speziell mindestens 85 Mol-% aufweisen, d. h. die zu wenigstens 70 Mol-% mit Methylvinylidengruppen (-C(-CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>) (=  $\alpha$ -Olefin) und/oder Dimethylvinylgruppen (-CH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (=  $\beta$ -Olefin) terminiert sind.

Bevorzugte Polyisobutene sind sogenannte "reaktive" Polyisobutene, die sich von den "niedrigreaktiven" Polyisobutenen durch den Gehalt an Doppelbindungen in der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Position unterscheiden. Ein besonders geeignetes reaktives Polyisobuten ist z. B. Glissopal® CE 5203 der BASF AG (42 %  $\beta$ -Olefinanteil, 58 %  $\alpha$ -Olefinanteil, zahlenmittleres Molekulargewicht  $M_n$  = 1000).

Unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren werden im Rahmen dieser Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptoratom-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden, sofern diese

## 6

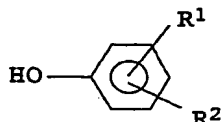
insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Bevorzugte Katalysatoren sind die Halogenide von Bor, Aluminium, Zinn oder einem Übergangsmetall, wie vorzugsweise Titan und Eisen. Besonders bevorzugt sind  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  5 und  $\text{FeCl}_3$ .

In einer geeigneten Ausführungsform werden die Alkylierungskatalysatoren (Lewis-Säuren) gemeinsam mit wenigstens einem Ether als Cokatalysator eingesetzt. Ether mit einem Molekulargewicht von 10 mindestens 102 g/mol sind insgesamt die bevorzugte Ausführungsform. Besonders bevorzugt liegt das Molekulargewicht der Ether in einem Bereich von 102 bis 242 g/mol.  $\text{BF}_3$  kann als Phenolkomplex einfach gehandhabt werden.

- 15 Als Cokatalysatoren geeignete Ether mit einem Molekulargewicht von weniger als 102 g/mol sind z. B. Dimethylether, Ethylmethylether und Diethylether. Als Cokatalysatoren bevorzugte Ether sind ausgewählt unter symmetrischen und unsymmetrischen Ethern, die zwei Kohlenwasserstoffreste mit insgesamt 6 bis 16 Kohlenstoffatomen aufweisen. Bei diesen Kohlenwasserstoffresten kann es sich um aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Reste handeln. Geeignet sind auch cyclische Ether, bei denen die Ethergruppe Bestandteil des Rings ist. Bevorzugt sind Di-( $\text{C}_3$ - $\text{C}_8$ )alkylether, wie Di-n-propylether, Diisopropylether, Methyl-tert.-butylether, Isopropyl-tert.-butylether, Tetrahydrofuran, 25 Di-( $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$ )cycloalkylether, wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol.

Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist 30 vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel

35



40

worin  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder  $\text{CH}_3$  stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. 45 Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

Vorzugsweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Katalysator und Cokatalysator in einem Molmengenverhältnis von 1:10 bis 10:1 eingesetzt.

- 5 Vorteilhafterweise ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren die im Wesentlichen selektive Monoalkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen, ohne dass, wie im Stand der Technik beschrieben, sehr große Überschüsse an aromatischen Hydroxyverbindung eingesetzt werden müssen. Vorzugsweise werden aromatische Hydroxyverbindungen und Polyalkene in einem Molmengenverhältnis von 1,5:1  
10 bis 1:1, besonders bevorzugt 1,2:1 bis 1:1 eingesetzt. Speziell können aromatische Hydroxyverbindungen und Polyalken in im Wesentlichen äquimolaren Molmengenverhältnissen, wie 1,1:1 bis 1:1, spezieller 1,05:1 bis 1:1, eingesetzt werden. Selbstverständlich  
15 ist jedoch auch ein Überschuss der aromatischen Hydroxyverbindung von 100 % und mehr geeignet. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden in der Regel Polyalkenylphenole erhalten, die (sofern das eingesetzte Edukt mehrfache Alkylierungen zulässt) zu höchstens 20 Mol-%, bevorzugt höchstens 10 Mol-%, insbesondere höchstens  
20 5 Mol-%, mehr als einfach mit dem Polyalken alkyliert sind.

In der Regel werden 1 bis 30 Mol-% Katalysator bzw. Katalysator-Cokatalysator-Komplex, bezogen auf das Polyolefin, eingesetzt. In speziellen Fällen können größere Mengen wie 50 oder 80 Mol-% eingesetzt werden, z. B. um höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Die Komplexe können vorgefertigt sein oder in situ hergestellt werden. Dabei werden die erfindungsgemäßen Lewis-Säuren in Substanz oder in einem inerten Lösungsmittel mit einem oder mehreren Ethern zusammengebracht.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise in der Regel lösungsmittelfrei durchgeführt werden. In manchen Fällen ist jedoch die Verwendung eines Kohlenwasserstoffs wie eines n-Alkans oder deren Gemischen als Lösungsmittel von Vorteil. Wegen der geringen Reaktivität des Katalysator/Olefin-Komplexes können auch Alkyлароматен oder Gemische davon eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft werden hierbei Aromaten wie Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, die Isomeren Trimethylbenzole oder Gemische davon (z. B. die von Exxon Company als "Aromatic 100" oder  
35 "Aromatic 150" verkauften Gemische) eingesetzt, in denen weitere Reaktionsstufen stattfinden können oder das Produkt in den Handel gebracht wird.

- Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen -10 °C und +100 °C durchgeführt. Die genauen Reaktionstemperaturen sind  
45 unter anderem abhängig vom verwendeten Katalysator. Ein besonders bevorzugter Temperaturbereich ist 15 bis 60 °C, insbesondere 15



bis 40 °C. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

- 5 Die Reihenfolge der Zugabe der Reaktionskomponenten ist grundsätzlich nicht wesentlich. Es kann beispielsweise die hydroxyaromatische Verbindung in Substanz oder in Lösung vorgelegt werden, der Katalysator in Substanz, als Addukt oder als Gemisch mit einem Ether zugegeben werden, und schließlich das Polyolefin, ebenfalls in Substanz oder in Lösung zugegeben werden. Alternativ kann auch die hydroxyaromatische Verbindung zusammen mit dem Polyolefin vorgelegt werden und die Lewis-Säure zugegeben werden. Die Reaktion kann mittels einer Base, beispielsweise Ammoniaklösung, abgebrochen werden. Nach dem Waschen mit Wasser wird die organische Phase im Allgemeinen nach üblichen Verfahren getrocknet, z. B. über Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat, und das Lösungsmittel entfernt.

Nachfolgend sind einige besonders bevorzugte Reaktionssysteme aufgeführt:

#### BF<sub>3</sub> und Komplexe

- Ein Polyisobutylen mit weniger als 65 % Vinylidengehalt (z. B. weniger als 50 %, 40 %, 30 %) wird mit Phenol, ortho- oder para-Kresol unter Verwendung von BF<sub>3</sub> als Katalysator gegebenenfalls mit entsprechenden Cokatalysatoren zum Polyisobutenylphenol oder -kresol umgesetzt. Beispielhaft sind die BF<sub>3</sub>-Komplexe mit Phenol oder Ethern wie (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O, (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O, (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-CH<sub>3</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Tetrahydrofuran, Dicyclohexylether oder Anisol.

#### SnCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> und ihre Komplexe

- Ein Homopolyisobutylen mit einem Vinylidengehalt, der unter 65 % liegt (z. B. 30, 50 oder 60 %), wird mit Phenol, ortho- oder para-Kresol unter Verwendung von SnCl<sub>4</sub>, FeCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> als Lewis-sauren Katalysator gegebenenfalls mit entsprechenden Cokatalysatoren zum Polyisobutenylphenol oder -kresol umgesetzt. Eingesetzt werden bevorzugt SnCl<sub>4</sub>-Komplexe, FeCl<sub>3</sub>-Komplexe, TiCl<sub>4</sub>-Komplexe mit Ethern wie (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O, (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-CH<sub>3</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Tetrahydrofuran, Dicyclohexylether oder Anisol.

- Besonders hervorzuheben sind Komplexe mit Ethern in einem Molekulargewichtsbereich von M = 102 bis M = 242 wie (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O, (i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>O, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-CH<sub>3</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-O-i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Dicyclohexylether oder Anisol. Hiermit kann ein Homopolymer des Isobutens, das zu mindestens 90 % (z. B. 95 %) aus Isobuteneinheiten besteht und welches

in Summe zu mindestens 80 %  $\alpha$ - oder  $\beta$ -olefinterminiert ist, besonders einheitlich umgesetzt werden, so erhält man bereits mit geringen Überschüssen (z. B. 5 oder 15 %) an Phenol, o- oder p-Kresol einheitliche 4-Polyisobutenylphenole, 2-Methyl-4-Polyisobutenylphenole oder 4-Methyl-2-Polyisobutenylphenole. Diese enthalten weniger als 20 Mol-%, meist weniger als 10 oder 5 Mol-% höher substituierte Isomere, zum Beispiel die Disubstitutionsprodukte. Größere Überschüsse an Phenol oder Kresol sind möglich und führen zu einem noch höheren Anteil eines 4-Isobutenylphenols (aus Phenol oder ortho-Kresol) oder 2-Isobutenylphenols (aus para-Kresol) im Produkt.

Bei Verwendung von  $\text{BF}_3$  und Komplexen davon führt man die Reaktion bevorzugt zwischen  $-10^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  durch. Besonders einfach kann zwischen  $15^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  alkyliert werden. Bei  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{FeCl}_3$  und Komplexen davon führt man die Reaktion bevorzugt zwischen  $-10^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$  durch, bei  $\text{TiCl}_4$  und Komplexen davon zwischen  $-10^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$ . Besonders einfach kann in diesen Fällen zwischen  $15^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  alkyliert werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polyisobutenylphenole eignen sich für eine Vielzahl technischer Anwendungen und insbesondere als Kraftstoffadditive sowie als Zwischenprodukte für die Herstellung von Kraftstoffdetergenzien.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung funktionalisierte Polyisobutenylphenole, umfassend:

i) die Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators, wie zuvor beschrieben, und

ii) die Funktionalisierung der in Schritt i) erhaltenen Polyisobutenylphenole durch Aminoalkylierung und/oder Polyetherbildung.

Geeignete Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenol-haltigen Mannichaddukten sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in der EP-A-0 831 141 und der unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 199 48 114.8 beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen dargelegt, die erläuternd, nicht beschränkend zu verstehen sind.

## Beispiel 1:

In einem Vierhalskolben werden 24 g Phenol bei 40 bis 45 °C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. 3,5 g BF<sub>3</sub>-Diethyletheraddukt werden zugegeben und die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend lässt man 80 g Polyisobuten (Mn = 1000, Gehalt Dimethylvinyl-Endgruppen von 60 % und Methylvinyliden-Endgruppen von 35 %) als Lösung in 100 ml Hexan bei 20 bis 25 °C zutropfen und rührt diese Mischung 4 h bei einer Temperatur von 30 °C. Die Reaktion wird mit 100 ml 25 % Ammoniaklösung abgebrochen, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 39 g eines Öls (Polyisobutenylphenol).

## 15 NMR:

7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 139H)

Das entspricht einem Mn des Alkylrests von 1000.

20

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für etwa 5 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen.

25

## Beispiel 2:

In einem Vierhalskolben werden 56,7 g Phenol in 30 ml Xylol gelöst. Man gibt bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C 4,6 g BF<sub>3</sub>-Phenolkomplex zu und lässt 295 g Polyisobuten (Mn = 950, Gehalt Dimethylvinyl-Endgruppen von 49 % und Methylvinyliden-Endgruppen von 45 %) gelöst in 200 ml Hexan über 15 Minuten bei einer Temperatur im Bereich von 20 bis 30 °C zutropfen. Anschließend lässt man 18 h bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C reagieren und extrahiert die resultierende Lösung 4-mal mit je 130 ml Methanol. Das Lösungsmittel wird bei 120 °C und 5 mbar entfernt, wobei 290 g eines viskosen hellen Öls erhalten wurden.

Mittels GPC (Gelpermeationschromatographie) wurde ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1050 und eine Polydispersizität PD von 1,5 ermittelt.

## NMR:

7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singuletts, 135H)

## 11

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für etwa 5 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen können.

5

## Beispiel 3:

- In einem 250 ml Vierhalskolben werden 10 g Phenol in 10 ml Xylol gelöst. Bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C gibt man 3,2 g
- 10 BF<sub>3</sub>-Phenol-Komplex zu. Man tropft 100 g Polyisobuten (Mn = 1050, Gehalt Dimethylvinyl-Endgruppen von 40 %) gelöst in 60 ml Kerosin bei 15 °C über 15 Minuten zu und lässt die resultierende Mischung 4,5 h bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C reagieren. Die resultierende Lösung wird 4-mal mit je 50 ml Methanol extrahiert und
- 15 anschließend das Lösungsmittel bei 120 °C, 5 mbar entfernt, wobei 105 g eines viskosen hellen Öls erhalten wurden.

## NMR:

- 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 20 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 135H)

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für etwa 5 % 2- oder 2,4-substituiertes

25 Phenol stehen können.

## Beispiel 4:

- In einem Vierhalskolben werden 24 g Phenol unter Stickstoff bei
- 30 40 bis 45 °C aufgeschmolzen. Man tropft 3,5 g BF<sub>3</sub>-Diethyletheraddukt zu und kühlt auf Raumtemperatur. 80 g Polyisobuten (Mn = 1000, Anteil an Dimethylvinyl-Endgruppe von 60 %,  $\alpha$ -Olefingehalt 32 %) gelöst in 100 ml Hexan werden bei 20 bis 25 °C zugetropft. Dann wird 4 h bei 30 °C nachgerührt. Es wird mit 100 ml 25 % Ammo-
- 35 niaklösung abgebrochen. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und einrotiert:

67 g Öl ("PIB-Phenol")

## 40 NMR:

- 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 139H)

Das entspricht einem Mn des Alkylrests von 1000.

45

## 12

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für 5 bis 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen.

5

## Beispiel 5:

In einem Vierhalskolben werden 21 g Phenol in 15 ml Xylol gelöst. Bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C gibt man 5 g BF<sub>3</sub>-Phenol-Komplex zu. Man tropft 120 g Polyisobuten (Mn = 550, β-Olefinanteil 40 %, α-Olefinanteil 54 %) gelöst in 60 ml Kerosin bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C innerhalb von 30 Minuten zu und lässt die resultierende Mischung anschließend 4 h bei einer Temperatur von 25 °C reagieren. Die resultierende Lösung wird 3-mal mit je 130 ml Methanol extrahiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei 120 °C, 5 mbar entfernt, wobei 125 g eines hellen dickflüssigen Öls erhalten wurden.

## NMR:

20 7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 77H)

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für ca. 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen.

## Beispiel 6:

30 In einem 250 ml Vierhalskolben werden 10 g Phenol in 10 ml Toluol gelöst. Bei einer Temperatur von 20 bis 25 °C gibt man 5 g BF<sub>3</sub>-Phenolat und 4 g Diisopropylether zu. Man tropft 100 g Polyisobuten (Mn = 990, β-Olefinanteil 53 %, α-Olefinanteil 44 %) gelöst in 60 ml Kerosin bei 20 bis 25 °C über 30 Minuten zu und lässt die resultierende Mischung 8 h bei einer Temperatur von 25 °C reagieren. Die resultierende Lösung wird 3-mal mit je 130 ml Methanol extrahiert und anschließend das Lösungsmittel bei 120 °C, 5 mbar am Rotationsverdampfer entfernt, wobei 100 g eines viskosen hellen Öls erhalten wurden.

40

## NMR:

7,2 ppm (Dublett, 2H), 6,7 ppm (Dublett, 2H), 4,8 ppm (Singulett, 1H), 1,75 ppm (Singulett, 2H), 1,5-0,5 ppm (Singulett, 142H)

45

## 13

Das NMR-Spektrum entspricht dem eines para-substituierten Polyisobutenylphenols. Im Signalbereich von 7,1 bis 6,75 ppm befinden sich kleine Signale, die für 5 bis 10 % 2- oder 2,4-substituiertes Phenol stehen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenylphenolen durch Alkylierung einer aromatischen Hydroxyverbindung mit im Wesentlichen einfach ethylenisch ungesättigten und im Wesentlichen homopolymeren Polyisobutenen in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisobutene zu wenigstens 35 Mol-% eine  $\beta$ -ständige Doppelbindung aufweisen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt ist unter den Halogeniden von Bor, Aluminium, Zinn oder einem Übergangsmetall.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausgewählt ist unter  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{FeCl}_3$ .
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Ether ein Molekulargewicht im Bereich von 102 bis 242 g/mol aufweist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Katalysator und Cokatalysator in einem Molmengenverhältnis von 1:10 bis 10:1 eingesetzt werden.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass aromatische Hydroxyverbindungen und Polyalkylene in einem Molmengenverhältnis von 1,5:1 bis 1:1, bevorzugt 1,2:1 bis 1:1 eingesetzt werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltenen Polyisobutenylphenole zu höchstens 20 Mol-%, bevorzugt höchstens 10 Mol-%, insbesondere höchstens 5 Mol-%, mehr als einfach mit dem Polyisobuten alkyliert sind.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend zusätzlich die Funktionalisierung der Polyisobutenylphenole durch Aminoalkylierung und/oder Polyetherbildung.